PRESS RELEASE 2025/6/9

北海道大学 HOKKAIDO UNIVERSITY　筑波大学 University of Tsukuba　九州大学 KYUSHU UNIVERSITY

なぜ窒素ドープカーボン触媒は酸性条件で活性を失うのか？

～酸素還元反応の劣化メカニズムを活性点レベルで解明～

ポイント

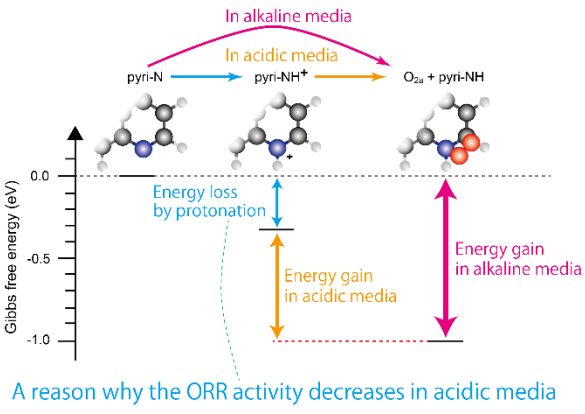
・酸性条件下の活性低下がピリジン型窒素の pK_a に起因することを実験・理論で解明。
・モデル触媒を用いてピリジン型窒素のプロトン化と酸素吸着反応の pH・電位依存を評価。
・ピリジン型窒素の pK_a 制御により、酸性条件下でも高活性を維持する設計指針を提示。

概要

北海道大学触媒科学研究所の武安光太郎准教授、九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（WPI-I²CNER）の中村潤児特任教授、筑波大学大学院理工情報生命学術院数理物質科学研究群博士後期課程の林田健志氏らの研究グループは、燃料電池用の酸素還元反応触媒として注目されている窒素ドープカーボン触媒が、酸性条件下で著しく活性が低下する原因を、活性点レベルで明らかにしました。

近年、白金に代わる低コストかつ高耐久な電極触媒として、金属を含まない窒素ドープカーボン触媒への関心が高まっています。しかし、酸性条件下ではその触媒活性が大きく低下するという課題があり、そのメカニズムは解明されていませんでした。本研究では、モデル触媒[*1]を用いて、窒素ドープカーボン触媒の活性点であるピリジン型窒素（pyri-N）[*2]の化学状態と反応挙動を、酸性とアルカリ性の両条件で反応させた後、X 線光電子分光法（XPS）[*3]などにより詳細に解析しました。その結果、触媒活性の pH 依存性は、pyri-N の“塩基性”の強さ（pK_a）[*4]に深く関係していることが明らかになりました。アルカリ性の環境では、pyri-N が水と直接反応して水素を受け取り、その後すぐに酸素分子が吸着することで反応が進みます。一方、酸性の環境では、まず pyri-N が“プロトン（H^+）”を受け取って安定化されるため、そこから酸素が吸着するには、余分なエネルギー（＝電位の低下）が必要になります。この差が、酸性条件下で触媒の働きが弱くなる原因であることが分かりました。また、pyri-N が水素を取り込んで酸素分子との反応を助けた後、水素を手放すという一連の変化が確認されました。これにより、pyri-N 自身が反応中に電子やプロトンのやりとりを担う「能動的な触媒部位」であることが明確になりました。これらの成果により、今後は pyri-N の pK_a を制御することで、酸性条件下でも高性能を維持できる新たなカーボン系触媒の開発が期待されます。

なお、本研究成果は、2025 年 5 月 2 日（金）公開の Angewandte chemie International Edition 誌に掲載されました。



窒素ドープカーボン触媒の活性点であるピリジン型窒素の反応素過程におけるエネルギーダイアグラム。

【背景】

燃料電池は、水素などのエネルギーキャリアを電気と熱に変換する次世代の発電技術として、カーボンニュートラル社会の実現に向けて重要な役割を果たすと期待されています。現在、実用化されている燃料電池の多くでは、白金を用いた酸素還元反応（ORR）触媒が不可欠ですが、白金は希少かつ高価であるため、代替材料の開発が急務となっています。近年、炭素と窒素のみから構成される窒素ドープカーボン触媒が、低コストかつ高耐久という特長を持つ次世代触媒として注目を集めています。特に、金属を一切含まないにもかかわらず、高い ORR 活性を示すことから、多くの研究が進められてきました。しかしながら、これらの触媒はアルカリ条件下では良好な性能を示す一方で、酸性条件下では著しい活性低下が生じるという大きな課題がありました。これまで、その主因としてプロトン化や陰イオンの吸着、反応経路の変化などが挙げられてきましたが、いずれも直接的な実証に乏しく、明確なメカニズムは特定されていませんでした。

【研究手法】

本研究では、窒素ドープカーボン触媒における活性点の化学状態と反応挙動を詳細に解析するため、pyri-N を有するモデル触媒を用い、酸性及びアルカリ性の両条件下での反応後に X 線光電子分光法（XPS）などを用いた分析を行いました。モデル触媒には、pyri-N 構造を有する芳香族分子である 1,10-フェナントロリン（1,10-phen）をカーボンブラック（CB）に担持した 1,10-phen/CB を使用しました。まず、異なる pH の電解液中にモデル触媒を浸漬し、XPS により pyri-N 及びそのプロトン化体（pyri-NH^+）の割合を測定し、酸塩基平衡状態を評価しました。次に、各 pH 条件下における ORR 活性を電気化学測定により調査し、活性の pH 依存性を明らかにしました。さらに、酸素存在下で電位を印加した状態における XPS 測定を行うことで、反応中における pyri-N の水素化反応及び酸素分子の吸着挙動を追跡しました。これらの結果を総合的に解析することで、pyri-N の化学状態の変化が ORR 活性に与える影響を、pH 及び電位の観点から詳細に明らかにしました。

【研究成果】

図 1 に示すように、酸素存在下で電位を印加した条件下の XPS 測定により、pyri-N が水素化された pyri-NH へと変化し、同時に酸素分子が吸着する反応が進行することを確認しました。特に、pH 1 においては約 0.6 V、pH 13 においては約 1.0 V でこの変化が顕著に現れ、pH に応じて電位が大きく異なることが明らかになりました。また、酸素が存在しない条件下では pyri-NH の形成が抑制されたことから、水素化反応が酸素吸着と協奏的に進行していることが示されました。

さらに、図 2 の Pourbaix 図[*5]により、pyri-N の酸塩基平衡と反応ポテンシャルの関係を定量的に評価しました。この図から、酸性条件下では pyri-N がまずプロトンを受け取って安定化された状態（pyri-NH^+）となり、そこから電子移動と連動して酸素分子が反応するため、反応に必要な電位が低下することが示されました。一方、アルカリ性条件では、非プロトン化状態の pyri-N が水と反応し、水素を取り込むことで酸素分子の吸着を促進し、より高い電位で反応が進行することが分かりました。

このように、本研究では XPS による化学状態の変化と、Pourbaix 図を通じた熱力学的解析とを組み合わせることで、pyri-N の化学状態が反応電位及び ORR 活性に直接影響することを明確に示しました。これらの結果は、活性点の pKa 制御が、酸性条件下における触媒性能改善において極めて重要であることを示しています。

【今後への期待】

本研究により、窒素ドープカーボン触媒の活性点である pyri-N の pK_a が、酸性条件下での ORR 活性に直接影響することが明らかとなりました。これにより、今後は pyri-N の pK_a を精密に制御することで、酸性条件下でも高い触媒性能を維持できる材料設計が可能になると期待されます。具体的には、活性点周辺の疎水性環境の構築や、電子状態を調整する機能性基の導入などにより、pyri-N のプロトン化を抑制し、反応開始電位を向上させる戦略が有効と考えられます。また、本研究で明らかとなった、酸素分子の吸着と連動した pyri-N の水素化反応の進行電位の違いは、触媒活性点の化学状態が電極反応の発現ポテンシャルを規定することを示しています。この知見は、窒素ドープカーボン材料における活性点設計の指針となるだけでなく、CO_2還元反応や水素生成反応など、他の電極反応における反応開始電位の制御にも応用できる可能性があります。

論文情報

論文名	Why Does the Performance of Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts Decrease in Acidic Conditions?（なぜ窒素ドープカーボン電極触媒は酸性条件下で性能が低下するのか？）
著者名	林田健志[1]、中村潤児[2]、武安光太郎[3]（[1]筑波大学理工情報生命学術院、[2]九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（WPI-I²CNER）、[3]北海道大学触媒科学研究所）
雑誌名	Angewandte Chemie International Edition（ドイツの化学系国際総合学術誌）
ＤＯＩ	10.1002/anie.202502702
公表日	2025 年 5 月 2 日（金）（オンライン公開）

お問い合わせ先

北海道大学触媒科学研究所　准教授　武安光太郎（たけやすこうたろう）

ＴＥＬ　011-706-9114　ＦＡＸ　011-706-9114　メール　takeyasu@cat.hokudai.ac.jp

ＵＲＬ　https://www.cat.hokudai.ac.jp/takakusagi/

配信元

北海道大学社会共創部広報課（〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目）

ＴＥＬ　011-706-2610　ＦＡＸ　011-706-2092　メール　jp-press@general.hokudai.ac.jp

九州大学広報課（〒819-0395 福岡市西区元岡 744）

ＴＥＬ　092-802-2130　ＦＡＸ　092-802-2139　メール　koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

筑波大学広報局（〒305-8577 茨城県つくば市天王台１－１－１）

ＴＥＬ 029-853-2040　ＦＡＸ　029-853-2014　メール　kohositu@un.tsukuba.ac.jp

【参考図】

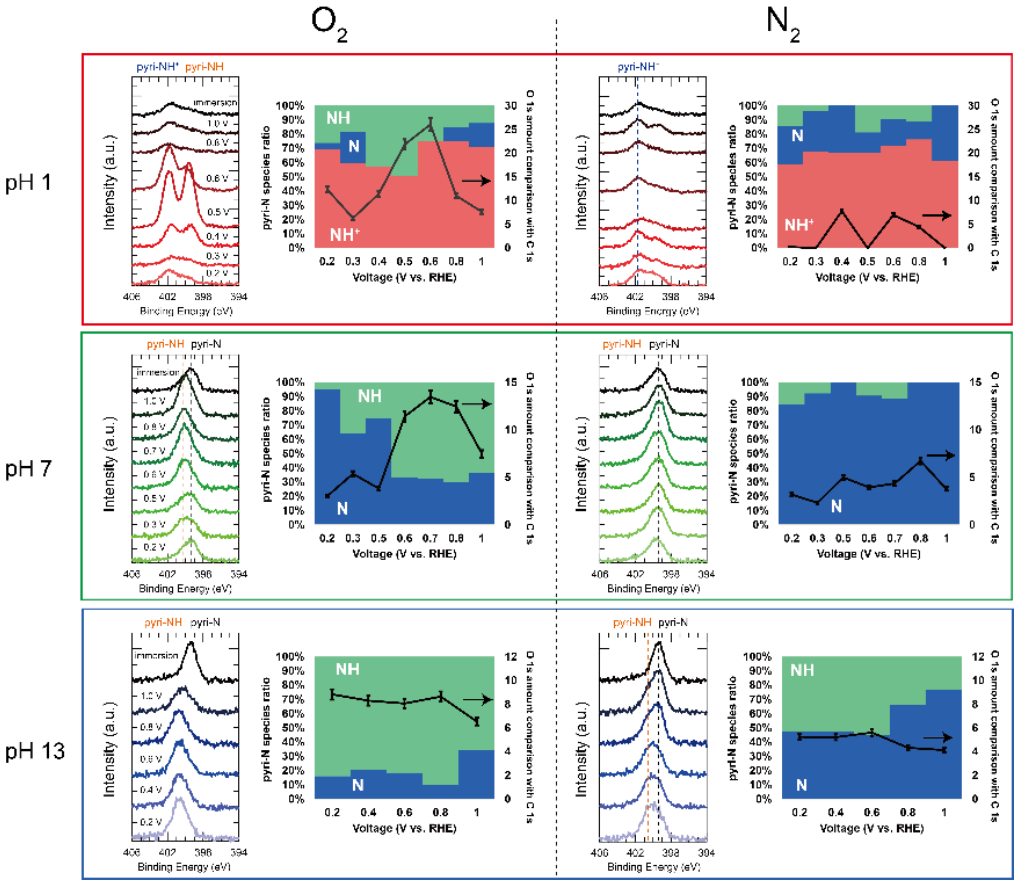


図 1. Pyri-N の水素化電位の評価｜1,10-phen/CB に電位を印加した後に ex-situ で測定した N 1s スペクトル。スペクトルの右側のプロットは、全 pyri-N に対する pyri-N、pyri-NH⁺、pyri-NH の割合及び、C 1s シグナルに対して正規化した O 1s ピーク強度を、印加電位に対して示している。

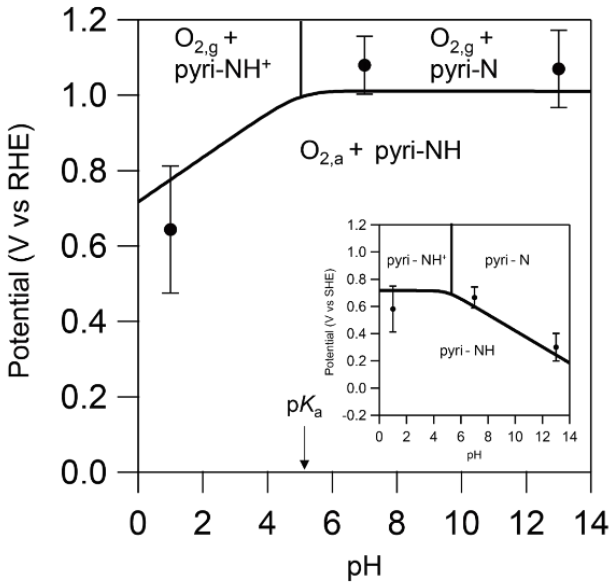


図 2. 酸素存在下における、1,10-phen 担持カーボンモデル触媒中の窒素種の安定相を示した Pourbaix 図（電極電位：RHE 基準）。挿入図は、同データを標準水素電極（SHE）基準で示したもの。酸性条件下では、pyri-N がプロトンを受け取って pyri-NH⁺として安定化され、この酸塩基平衡により、酸素吸着及び水素化と連動した pyri-NH の生成がより低電位でしか進行できず、結果として ORR の反応開始電位が低下する。

【用語解説】

＊1 モデル触媒 … 触媒の反応機構を明確に解明するため、活性点の構造や化学状態を均一に制御した設計的試料。複雑な実触媒とは異なり、特定の因子の影響を独立して解析できる。

＊2 ピリジン型窒素（pyri-N） … 六員環の炭素骨格の中で、一つの炭素原子が窒素に置き換わった構造。隣接する二つの炭素と結合することで、電子密度が変化し、触媒反応の活性点として機能する。

＊3 X 線光電子分光法（XPS） … 試料表面に X 線を照射して放出される光電子のエネルギーを測定し、含まれる元素の種類やその化学結合状態を解析する手法。触媒表面の状態変化を追跡するのに用いられる。

＊4 pK_a … ある化学種がプロトン（H^+）を放出または受け取る傾向を数値化した指標。値が小さいほど強酸、大きいほど塩基性が強い。触媒活性点の“プロトン受容性”を示す重要なパラメータ。

＊5 Pourbaix 図 … 溶液の pH と電極電位の関係から、物質がどの化学形態（酸化還元状態）で安定に存在するかを示す図。電極反応の進行条件を熱力学的に理解するための指標となる。